

⑰公開特許公報(A)

平3-188438

⑯Int.Cl.⁵

G 03 C 1/035

識別記号

庁内整理番号

7915-2H

⑯公開 平成3年(1991)8月16日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全20頁)

⑤発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑯特願 平1-327717

⑯出願 平1(1989)12月18日

⑦発明者 戸谷市三 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑦出願人 富士写真フィルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

明細書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

2. 特許請求の範囲

1) 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層と少なくとも1層の実質的に感光性を有しないハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該実質的に感光性を有しないハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズが0.05 μm以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

2) 実質的に感光性を有しないハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子が攪拌機能を有する混合器に水溶性銀塩の水溶液と水溶性ハライドの水溶液と保護コロイド水溶液を供給して混合し、ハロゲン化銀極微粒子を形成して、ただちに該極微粒子を該混合器より排出せしめる方法において、該極微粒子の形成を物理抑制度4.0以上の高分子化合物および/又はハロゲン化銀に吸着する物質の溶液と混合することによって得られた平均粒子サイズ0.05 μm以下のハロゲン化銀極微粒子であることを特徴とする請求項1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

ことによつて得られた平均粒子サイズ0.0

5 μm以下のハロゲン化銀極微粒子であることを特徴とする請求項1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

3) 実質的に感光性を有さないハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子が攪拌機能を有する混合器に水溶性銀塩の水溶液と水溶性ハライドの水溶液と保護コロイド水溶液を供給して混合し、ハロゲン化銀極微粒子を形成して、ただちに該極微粒子を該混合器より排出し、物理抑制度4.0以上の高分子化合物および/又はハロゲン化銀に吸着する物質の溶液と混合することによつて得られた平均粒子サイズ0.05 μm以下のハロゲン化銀極微粒子であることを特徴とする請求項1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関し、特にハーレーション及びクロスオーバー光が減少した

鮮鋭度にすぐれたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

一般にハロゲン化銀写真感光材料の画質は鮮鋭度と粒状性によって決定される。

つまり、より高い鮮鋭度とより良い粒状性は画像記録材料にとっては最も大切な性能である。

ハロゲン化銀写真感光材料には、一般撮影用感光材料の如く支持体の一方の側に感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するもの、及び直接医療用X-レイフィルムの如く支持体の両側に感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するものがある。

ハロゲン化銀写真感光材料の鮮鋭度を悪化せしめる重大な要因としてハレーションを挙げることができ、このハレーションを防止する為に、一般撮影用感光材料ではハレーション防止層を設けることが一般的である。

又、直接医療用X-レイフィルムに於ても、ハレーション以外に云わゆるクロスオーバー光による鮮鋭度の悪化も重大な要因の一つであり、クロスオーバー光を減少させる為にハレーション防止

本発明の目的は保存時に写真感度の低下、カブリレベルの上昇を伴なわない、また塗布銀量をむやみに増大させないハレーション防止あるいはクロスオーバー光を低減する方法を提供することにある。

(発明の開示)

本発明の目的は、支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層と少なくとも1層の実質的に感光性を有しないハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該実質的に感光性を有しないハロゲン化銀乳剤層中のハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズが $0.05\mu m$ 以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料によって達成された。

本発明によって、一般撮影感材の如く支持体の一方の側にのみ感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する感材では、乳剤とベースの界面及びベースと空気の界面で起る謂ゆるハレーション現象を極力おさえることで高い鮮鋭度が確保できる。一方、医療用両面X-レイフィルムの如き支持体の両側に

層と同様な層を設けることが米国特許第4,130,428号、英国特許第821,352号等に開示されている。従来かかる目的に用いる層としては不動性の媒染剤と染料を用いる方法が知られているが、この方法は塗布時および保存時、染料および媒染剤の隣接層への移動によって写真感度の低下、カブリレベルの上昇など種々の弊害が生じていた。

また従来、特開昭62-99748号、同63-257745号、英國特許第1,426,271号のようにハロゲン化銀粒子に色素を吸着させてハレーション防止およびクロスオーバー光を減少させるようにしている。但し粒子サイズが極限までに小さくなく、目的のレベルにするには塗布銀量を多くのせなくてはならなかつた。そのためコスト的にも定着液疲労の点からも改善が望まれていた。

本発明はかかる問題点を改善する方策に関するものである。

(発明の目的)

感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する感材の場合には、本発明によって謂ゆるクロスオーバー光を著しく低減することにより、高い鮮鋭度を得ることができる。

本発明のハロゲン化銀感光材料の構成の具体例は以下の如し。

i) 支持体の一方の側に実質的に感光性を有さないハロゲン化銀乳剤層、及びその上に感光性ハロゲン化銀乳剤層及びさらにその上に表面保護層を有し、他方の側にバツク層を有する。

ii) 支持体の一方の側に実質的に感光性を有さないハロゲン化銀乳剤層を有し、その上に感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、さらにその上に最高感度のハロゲン化銀乳剤層及び表面保護層を有し、他方の側にバツク層を有する。

iii) 上記i) 及びii) の乳剤層及び表面保護層の組合せを支持体の両側に有する。

上記の如く、本発明の好ましい態様に於ては、実質的に感光性を有しないハロゲン化銀乳剤層がハロゲン化銀乳剤層としては最下層にあることが

好ましい。また下塗り層に該実質的に感光性を有さないハロゲン化銀粒子を有しても良い。

実質的に感光性を有さないハロゲン化銀乳剤層の塗布銀量としては片側の1層当たり $0.01\text{ g}/\text{m}^2 \sim 5\text{ g}/\text{m}^2$ 、特に $0.1\text{ g}/\text{m}^2 \sim 3\text{ g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。同様に感光性ハロゲン化銀乳剤層は1層当たり $0.1\text{ g}/\text{m}^2 \sim 15\text{ g}/\text{m}^2$ 、特に $0.5\text{ g}/\text{m}^2 \sim 10\text{ g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、さらに必要により中間層、フィルター層等を有していてもよい。

本発明の写真感光材料に用いられる写真乳剤中の実質的に感光性を有さないハロゲン化銀粒子は、以下の方法で得られる。

A) 搅拌機能を有する混合器に水溶性銀塩の水溶液と水溶性ハライドの水溶液と保護コロイド水溶液を供給して混合し、ハロゲン化銀極微粒子を形成して、ただちに該極微粒子を該混合器より排出せしめる方法において、該極微粒子の形成を物理抑制度40以上の高分子化

合物及び／又はハロゲン化銀に吸着する物質の存在下で行うことによつて極微粒子乳剤を調製する製造法。

B) 搅拌機能を有する混合器に水溶性銀塩の水溶液と水溶性ハライドの水溶液と保護コロイド水溶液を供給して混合し、ハロゲン化銀極微粒子を形成して、ただちに該極微粒子を該混合器より排出し、物理抑制度40以上の高分子化合物及び／又はハロゲン化銀に吸着する物質の溶液と混合することによつて極微粒子乳剤を調製する製造法。ここで「物理抑制度」はPAGI法(Photographic and Gelatin Industries)により規定された方法により測定される。

本発明による極微粒子形成法のシステムを第1図に示す。この混合器にはその中に反応室1が設けられ、その反応室1の中に回転シャフト2によりつけられた搅拌翼3が設けられている。銀塩水溶液、ハロゲン塩水溶液及び保護コロイド水溶液は三つの導入口(4、5、もう一つの導入口は図

面から省略した。)から反応室1に添加される。

回転シャフトを回転する(500r.p.m ~ 5000r.p.m)ことにより、急速かつ強力に混合し形成した極微粒子を含む溶液は、ただちに排出口6から排出される。本装置による極微粒子の生成を可能ならしめた技術的ポイントは以下の三点である。

①混合器で極微粒子を形成した後、ただちにそれを排出する。従来行なわれてきた方法では、保護コロイド水溶液を有する反応容器に銀塩水溶液とハライド水溶液を添加するが、この系においては、添加のはじめの核形成時において、核粒子を多数発生させることが重要である。しかしながらひき続き行なわれる硝酸銀水溶液とハライド水溶液の添加は必ずこの核粒子の成長をもたらし、従ってサイズの非常に小さい極微粒子を得ることは不可能である。

本発明においては、混合器で生成した極微粒子をただちに混合器から排出せしめることにより、粒子サイズの増大が起らないようにした。具体的

には混合器に添加された液の滞留時間tは下記であらわされる。

$$t = \frac{v}{a + b + c}$$

v : 混合器の反応室の体積 (ml)
 a : 硝酸銀溶液の添加量 (ml/min)
 b : ハロゲン塩溶液の添加量 (ml/min)
 c : 保護コロイド溶液の添加量 (ml/min)

本発明の製造法においてはtは10分以下、好ましくは5分以下、より好ましくは1分以下、さらに好ましくは20秒以下である。かくして混合器で得られた微粒子はその粒子サイズが増大することなく、ただちに混合器から排出される。

②混合器で強力かつ効率のよい搅拌を行なう。

ジエームス(T. H. James)ザセオリーオブザフォトグラフィックプロセス p.p. 93には、「オストワルド熟成と並んでもう一つの形態は凝聚(coalescence)である。コアレスセンス熟成ではその前には遠く離れていた結晶が直接、接触、ゆ着してより大きな結晶が生成するので粒子サイズが突然変化する。オストワルド熟

成とコアレツセンス熟成の両方とも沈積の終了後のみでなく、沈積中にも起る。」ここに述べられているコアレツセンス熟成は特に粒子サイズが非常に小さいときに起り易く、特に攪拌が不充分である場合起り易い。極端な場合は、粗大な塊状の粒子を作ることすらある。本発明においては第2図に示すように密閉型の混合器を用いている為、反応室の攪拌翼を高い回転数で回転させることができ従来のような開放型の反応容器ではできなかつた（開放型では、高回転で攪拌翼を回転させると遠心力で液がふりとばされ、発泡の問題もからんで、実用できない。）強力かつ効率のよい攪拌混合を行うことができ上記のコアレツセンス熟成を防止でき、結果として非常に粒子サイズの

③保護コロイド水溶液の混合器への注入

前記のコアレツセンス熟成はハロゲン化銀微粒子の保護コロイドによって顕著に防ぐことができる。本発明においては保護コロイド水溶液の混合器への添加は下記の方法による。

④ 保護コロイド水溶液を単独で混合器に注入する。

保護コロイドの濃度は1重量%以上、好ましくは2重量%がよく、流量は、硝酸銀溶液とハロゲン塩水溶液の流量の和の少くとも20%、好ましくは少くとも50%、より好ましくは100%以上である。

⑤ ハロゲン塩水溶液に保護コロイドを含有せしめる。

保護コロイドの濃度は、1重量%以上好ましくは2重量%以上である。

⑥ 硝酸銀水溶液に保護コロイドを含有せしめる。

保護コロイドの濃度は1重量%以上、好ましくは2重量%以上である。ゼラチンを用いる場合、銀イオンとゼラチンでゼラチン銀を作り、光分解及び熱分解して銀コロイドを生成する為、硝酸銀溶液と保護コロイド溶液は使用直前に混合する方がよい。

また、上記の④～⑥の方法は、各々単独で用

いてもよいしそれぞれ組み合せててもよく、また、同時に三つを用いてもよい。

混合器における反応の温度は50°C以下がよいが好ましくは40°C以上、より好ましくは30°C以下が好ましい。

35°C以下の反応温度においては、通常のゼラチンでは、凝固しやすくなる為、ゼラチンを用いる場合は、低分子量のゼラチン（平均分子量30000以下）を使用することが好ましい。

かくして①～③の技術によって得られる粒子サイズは、粒子をメッシュにのせそのまま透過型電顕によつて確認でき、倍率は2万倍から4万倍がよい。本発明の微粒子のサイズは0.05μm以下、好ましくは0.03μm以下、より好ましくは0.02μm以下である。

しかしながら、混合器で形成された微粒子は、その溶解度が粒子サイズが微細である故非常に高く、それ故、混合器から排出された後、微粒子同志でいわゆるオストワルド熟成を起して、その粒子サイズが増大してしまう。

つきり、この方法だけでは、いつたん生成した極めて微細な粒子は、その後に行なわれる水洗過程、再分散過程、再溶解過程、化学増感過程及び保存過程においてオストワルド熟成をしてしまいその粒子サイズが増大してしまう。

本発明においては、前記の方法A及びBによつてこの問題点を解決した。

まず保護コロイドポリマーについて述べる。

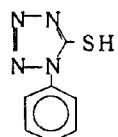
1. 保護コロイドポリマー

本発明に用いられる保護コロイドポリマーは、ゼラチンとそれ以外の天然物ポリマー及び合成ポリマーに大別される。ゼラチンの物理抑制度は先に述べたPAGI法によつて測定される。ゼラチン以外の天然物ポリマー及び合成ポリマーの物理抑制度は、PAGI法においてゼラチンのかわりにゼラチンと同量を用いることによつてゼラチンと同様にその物理抑制度を測定することができる。本発明に用いられる保護コロイドは物理抑制度が40以上であり、その具体的な例を下記に示す。

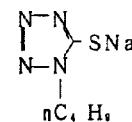
- ① 高物理抑制度を有するゼラチン抑制体
(アデニン、グアニンを多く含むゼラチン)
- ② ポリビニルピロリドン
ビニルピロリドンのホモポリマー、フランス特許 2 0 3 1 3 9 6 号に示されるアクロレインとピロリドンの共重合物
- ③ ポリビニルアルコール
ビニルアルコールのホモポリビニル、米国特許 3 0 0 0 7 4 1 号に示されるポリビニルアルコールの有機酸モノエステル、米国特許 3 2 3 6 6 5 3 号に示されるマレイン酸エステル
- ④ チオエーテル基を有するポリマー
米国特許 3 6 1 5 6 2 4 号、同 3 8 6 0 4 2 8 号、同 3 7 0 6 5 6 4 号に示されるチオエーテル基を有するポリマー
- ⑤ ポリビニルイミダゾール
ポリビニルイミダゾールのホモポリマー、ポリビニルイミダゾールとポリアクリルアミドのコポリマー、アクリルアミド、アク
- リル酸、ビニルイミダゾールの三元共重合ポリマー
- ⑥ ポリエチレンイミン
- ⑦ アセタールポリマー
米国特許 2 3 5 8 8 3 6 号に示される水溶性ポリビニルアセタール、同 3 0 0 3 8 7 9 号に示されるカルボキシル基を有するポリビニルアセタール、英国特許 7 7 1 1 5 5 号に示されるポリマー
- ⑧ アミノポリマー
米国特許 3 3 4 5 3 4 6 号、同 3 7 0 6 5 0 4 号、同 4 3 5 0 7 5 9 号、西ドイツ特許 2 1 3 8 8 7 2 号に示されるアミノポリマー、英国特許 1 4 1 3 1 2 5 号、米国特許 3 4 2 5 8 3 6 号に示される4級アミンを有するポリマー、米国特許 3 5 1 1 8 1 8 号に示されるアミノ基とカルボキシル基を有するポリマー、米国特許 3 8 3 2 1 8 5 号に示されるポリマー
- ⑨ ポリアクリルアマイドポリマー
ニルビリジン、米国特許 3 5 2 0 8 5 7 号に示されるイミダゾール基を有するビニルポリマー、特公昭 6 0 - 6 5 8 に示されるトリアゾール基を有するビニルポリマー、ツアイトシリフトビセンシヤフトリヒエフォトグラフィー 4 5 卷 4 3 頁 (1 9 5 0) に示される水溶性ポリアルキレンアミノトリアゾール類
- 次にハロゲン化銀に吸着して極微粒子の成長を抑制する物質（以下「粒子成長抑制剤」と呼ぶ）について述べる。
- ## 2. 粒子成長抑制剤
- 物理抑制度測定に際しては、保護コロイドとして物理抑制度 1.0 ~ 1.5 のイナートゼラチン P A G I 法に従って 3.0 g 使用し、吸着物質を 2×10^{-5} mol/L ゼラチン溶液に添加した後、測定を行う。物理抑制度が 4.0 以上の物質は本発明の目的にかなうものである。
- 本発明に供される物質をより具体的に以下に説明する。
- アクリルアマイドのホモポリマー、ポリアクリルアマイドとイミド化したポリアクリルアマイドの共重合物、アクリルアマイドとメタアクリルアマイドの共重合物、部分的にアミノ化したアクリルアマイドポリマー、置換されたアクリルアマイドポリマー
- ⑩ ヒドロキシキノリンを有するポリマー
米国特許 4 0 3 0 9 2 9 号、同 4 1 5 2 1 6 1 号に示されるヒドロキシキノリンを有するポリマー
- ⑪ その他
特開昭 5 9 - 8 6 0 4 に示されるアザイデン基を有するビニルポリマー、米国特許 2 9 7 6 1 5 0 号に示されるポリアルキレンオキシド誘導体、米国特許 4 0 2 2 6 2 3 号に示されるポリビニルアミンイミドポリマー、米国特許 4 2 9 4 9 2 0 号、同 4 0 8 9 6 8 8 号に示されるポリマー、米国特許 2 4 8 4 4 5 6 号に示されるポリビ

2-1 銀イオンとメルカプト銀を形成するメルカプト基を有する含チツ素ヘテロ環化合物としては特開昭60-222843号公報に記載の化合物例を挙げることができるが、特に好ましい化合物例は下記の通りである。

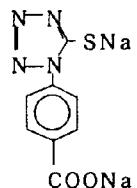
(I-1)



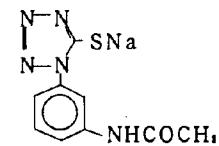
(I-2)



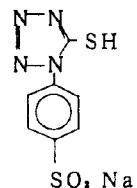
(I-3)



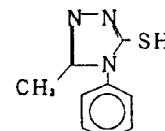
(I-4)



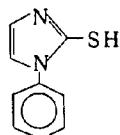
(I-5)



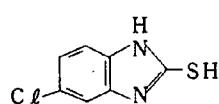
(I-6)



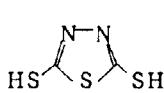
(I-7)



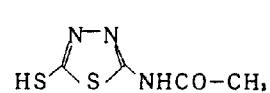
(I-8)



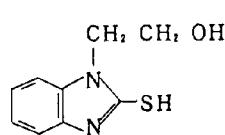
(I-15)



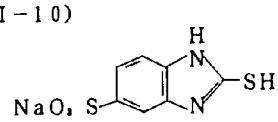
(I-16)



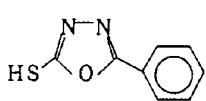
(I-9)



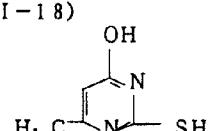
(I-10)



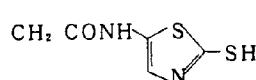
(I-17)



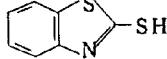
(I-18)



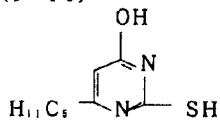
(I-11)



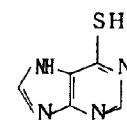
(I-12)



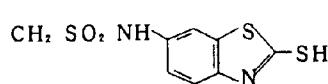
(I-19)



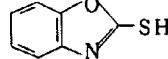
(I-20)



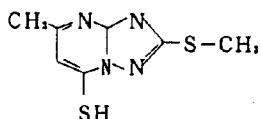
(I-13)



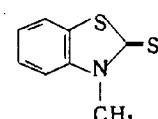
(I-14)



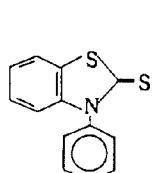
(I-21)



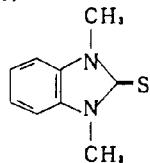
(I-22)



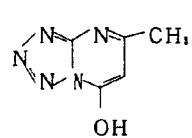
(I-23)



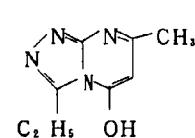
(I-24)



II-5



II-6

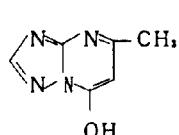


2-2 銀イオンとイミノ銀を形成する含フツ素

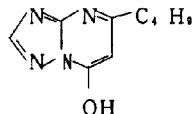
ヘテロ環化合物

具体的な化合物例を下記に示す。

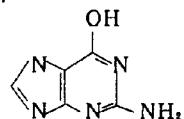
II-1



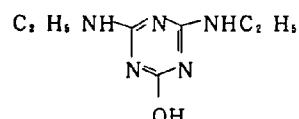
II-2



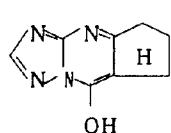
II-7



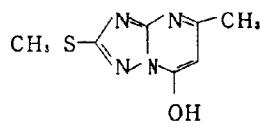
II-8



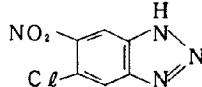
II-3



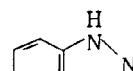
II-4



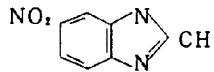
II-9



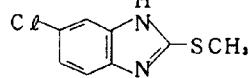
II-10



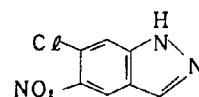
II-13



II-11



II-12

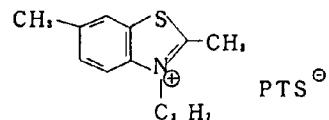


2-3 四級チツ素を有する含フツ素ヘテロ環

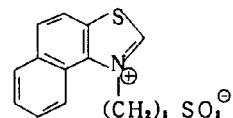
化合物

具体的な化合物例を下記に示す。

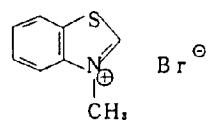
III-3



III-4



III-1

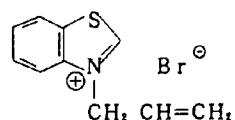


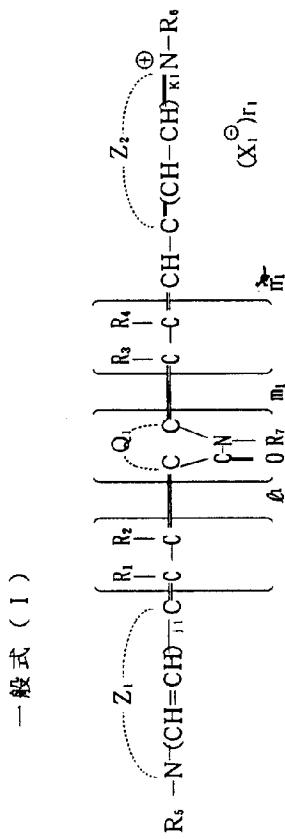
2-4 色 素

本発明において、粒子成長抑制を行う為、色素を使用することができる。

本発明に用いられる色素はシアニン色素でもメロシアニン色素でもよく、またこれらの複合されたシアニン色素でもよい。好ましくは下記の一般式(I)または一般式(II)によって表わされる。

III-2





ロゲン原子等が挙げられる。

また前記 Z_1 、 Z_2 が表わすヘテロ環がベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、イミダゾ[4, 5-b]キノキザリンのようなもう一方の置換可能な窒素原子を含む場合、それらのヘテロ環のもう一方の窒素原子は例えば炭素数 6 以下のアルキル又はアルケニル基（これらアルキル又はアルケニル基はヒドロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基またはアルコキシカルボニル基などで更に置換されていてもよい）などで置換されていてもよい。

Q_1 は 5 員又は 6 員含窒素ケトメチレン環形成原子群を表わし、例えばチアゾリジン-4-オン、セレナゾリジン-4-オン、オキサゾリジン-4-オン、イミダゾリジン-4-オンなどが挙げられる。

R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、低級アルキル基（好ましくは炭素数 4 以下）、置換されてもよいフェニル基又はアラルキル基を表わすほか、 ℓ_1 が 2 または 3 を表

式中、 Z_1 、 Z_2 は異なつていても同一でもよい 5 員又は 6 員含窒素ヘテロ環形成原子群を表わす。例えば、チアゾリン、チアゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、セレナゾリン、セレナゾール、ベンゾセレナゾール、ナフトセレナゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ピリジン、キノリン、インドレン、イミダゾ[4, 5-b]キノキザリン、ベンゾテルラゾールなどのヘテロ環が挙げられ、これらのヘテロ環核は置換されていてもよい。置換基の例としては、低級アルキル基（好ましくは炭素数 6 以下で、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基などで更に置換されていてもよい）、低級アルコキシ基（好ましくは炭素数 6 以下）、アシリアルミノ基（好ましくは炭素数 8 以下）、単環アリール基、カルボキシ基、低級アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 6 以下）、ヒドロキシ基、シアノ基またはハ

わす時、および n_1 が 2 または 3 を表わす時は、異なる R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 、 R_3 と R_4 または R_1 と R_4 とが連結して酸素原子、硫黄原子または窒素原子などを含んでもよい 5 員又は 6 員環をも形成できることを表わす。

R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ独立に、炭素鎖中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含有していてもよい炭素数 10 以下の置換されていてもよいアルキルまたはアルケニル基を表わす。置換基の例としては、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、フェニル基、置換フェニル基などが挙げられる。

ℓ_1 および n_1 は 0 または 3 以下の正の整数で $\ell_1 + n_1$ が 3 以下であることを表わし、 ℓ_1 が 1、2 または 3 である時は、 R_1 と R_2 とが連結して 5 員または 6 員環を形成してもよい。

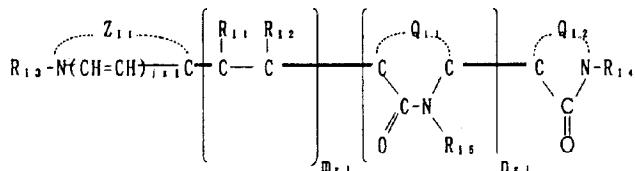
j_1 、 k_1 および m_1 はそれぞれ独立に 0 または 1 を表わす。

X_1^- は酸アニオンを表わし、 r_1 は 0 または

1を表わす。

R_{11} 、 R_{12} および R_{13} のうち少なくとも一つはスルホ基またはカルボキシ基を含有した基であることがより好ましい。

一般式 (II)



式中、 Z_{11} は含窒素5員又は6員ヘテロ環形成原子群を表わす。例えば、チアゾリン、チアゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、セレナゾリン、セレナゾール、ベンゾセレナゾール、ナフトセレナゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ピリジン、キノリン、ピロリジン、インドレン、イミダゾ[4, 5-b]キノキザリン、テトラゾール等の通常シアニン形成に用いられるヘテロ環核が挙げられ、これらのヘテロ環核は置換されていてもよい。置換基

レナオキサゾリジン-2, 4-ジオン、2-チオセレナゾリジン-2, 4-ジオン、2-セレナチアゾリジン-2, 4-ジオン、2-セレナセレナゾリジン-2, 4-ジオンなどの通常メロシアニン色素を形成できるヘテロ環核を形成する原子群があげられる。

前記 Z_{11} 、 Q_{11} および Q_{12} が表わすヘテロ環に於て、ベンズイミダゾールやチオヒダントインのような2個以上の窒素原子をヘテロ環形成原子群中に含む場合はそれぞれ R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} が連結していない窒素原子は置換されていてもよく、置換基としてはアルキル鎖中の炭素原子が酸素原子、硫黄原子または窒素原子で置換されていてもよく、更に置換基を有していてもよい炭素数8以下のアルキルもしくはアルケニル基または置換されていてもよい单環アリール基などが挙げられる。

R_{11} は水素原子または炭素数4以下のアルキル基を表わし、 R_{12} は水素原子、置換されていてもよいフエニル基（置換基の例としては炭素数4以下のアルキルもしくはアルコキシ基、またはハロ

の例としては、低級アルキル基（好ましくは炭素数10以下で、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、フェニル基、置換フェニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシ基などで更に置換されていてもよい）、低級アルコキシ基（好ましくは炭素数7以下）、アシリアルミノ基（好ましくは炭素数8以下）、单環アリール基、单環アリールオキシ基、カルボキシ基、低級アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数7以下）、ヒドロキシ基、シアノ基またはハロゲン原子等が挙げられる。

Q_{11} は含窒素5員又は6員ケトメチレン環形成原子群を表わす。例えばチアゾリジン-4-オン、セレナゾリジン-4-オン、オキサゾリジン-4-オン、イミダゾリジン-4-オンなどを形成する原子群があげられる。

Q_{12} は含窒素5員又は6員ケトメチレン環形成原子群を表わす。例えば、ローダニン、2-チオヒダントイン、2-セレナチオヒダントイン、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン、2-セ

ゲン原子、カルボキシ基、ヒドロキシ基などが挙げられる）、または置換されていてもよいアルキル基（置換基の例としてはヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる）を表わす。 m_{11} が2または3を表わす時、異った R_{11} と R_{12} とが連結して酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含有してもよい5員又は6員環を形成してもよい。

R_{13} は炭素鎖中に酸素原子、硫黄原子または窒素原子を含有していてもよい炭素数10以下の置換されていてもよいアルキルまたはアルケニル基を表わす。置換基の例としてはスルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、フエニル基、置換フエニル基または单環飽和ヘテロ環基があげられる。

R_{11} および R_{12} は R_{13} と同意義を表わすほか、水素原子または置換されていてもよい单環アリール基（置換基の例としては、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素数5以

下のアルキル、アシルアミノまたはアルコキシ基などがあげられる)をも表わす。

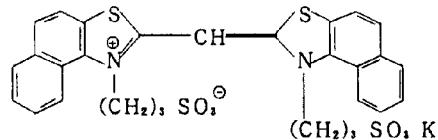
m_{11} は0または3以下の正の整数を表わし、 j_{11} は0または1を、 n_{11} は0または1を表わす。

m_{11} が3以下の正の整数である時は、 R_{11} と R_{12} とが連結して5員又は6員環を形成してもよい。

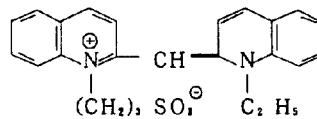
R_{11} 、 R_{12} および R_{13} のうち少なくとも一つはスルホ基またはカルボキシ基を含有した基であることがより好ましい。

一般式(I)で示される化合物の具体例としては以下のものが挙げられる。

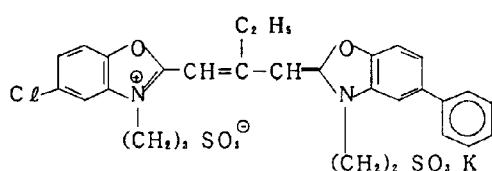
(IV-1)



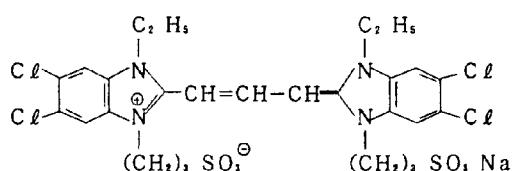
(IV-2)



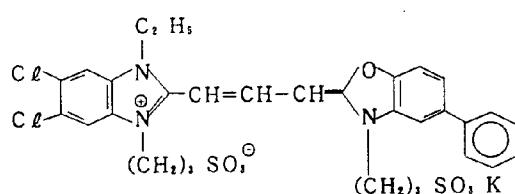
(IV-3)



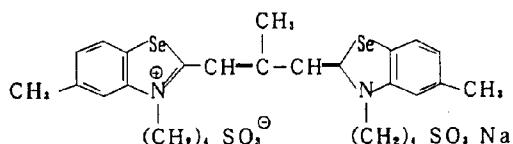
(IV-4)



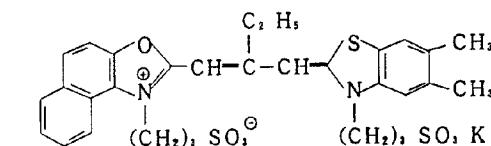
(IV-5)



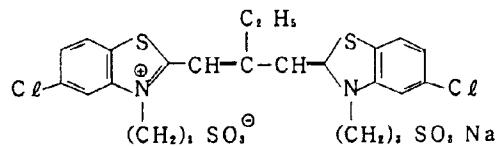
(IV-6)



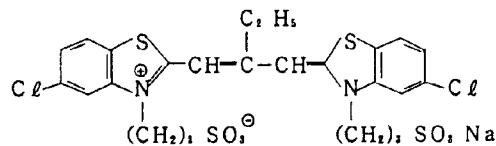
(IV-7)



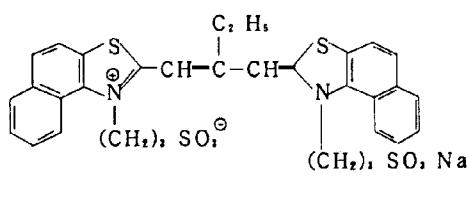
(IV-8)



(IV-9)

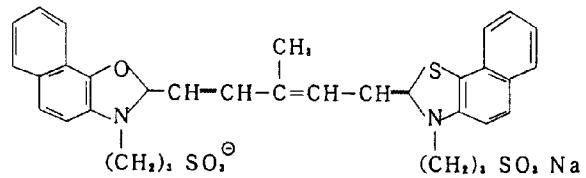
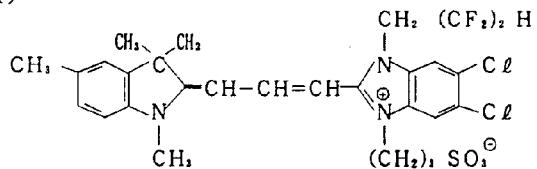


(IV-10)

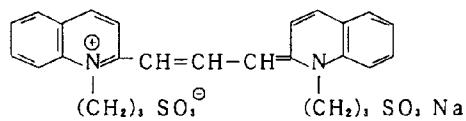


(IV-1 4)

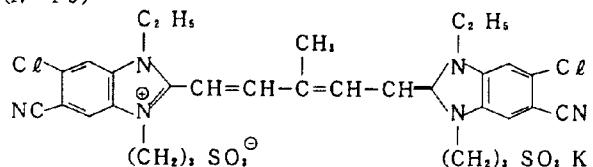
(IV-1 1)



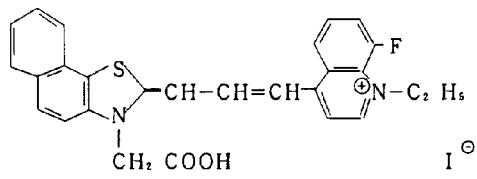
(IV-1 2)



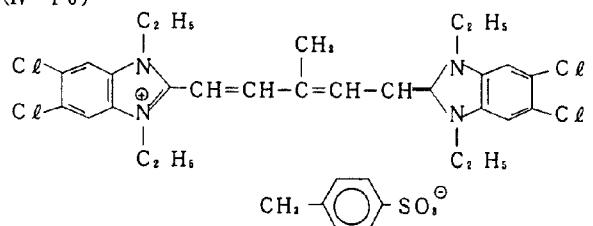
(IV-1 5)



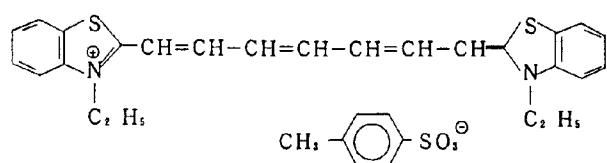
(IV-1 3)



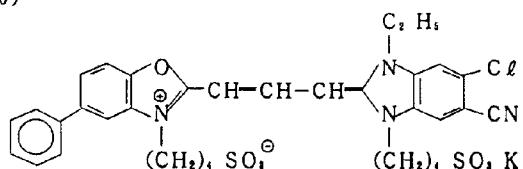
(IV-1 6)



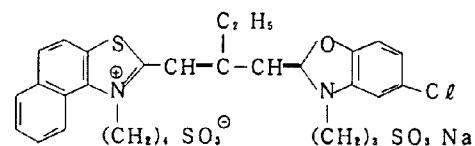
(IV-1 7)



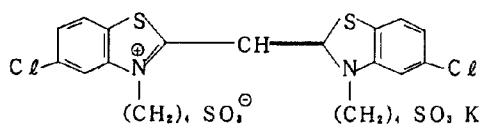
(IV-2 0)



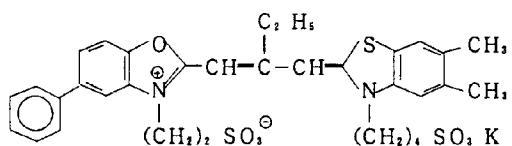
(IV-1 8)



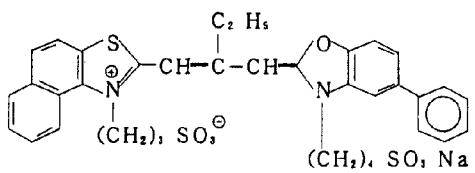
(IV-2 1)

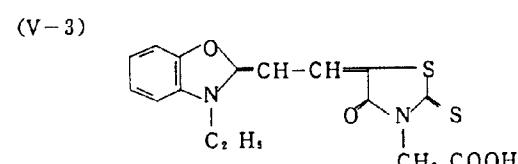
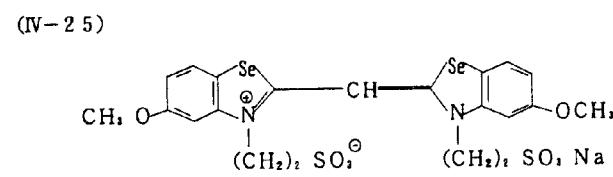
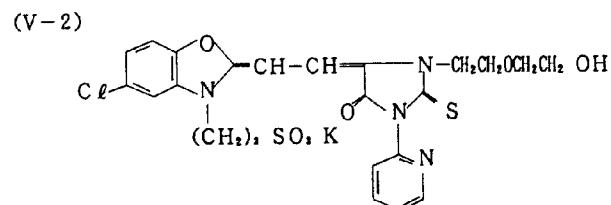
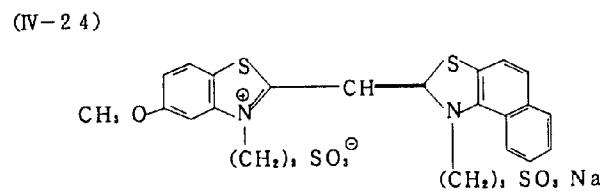
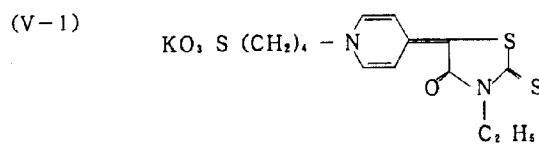
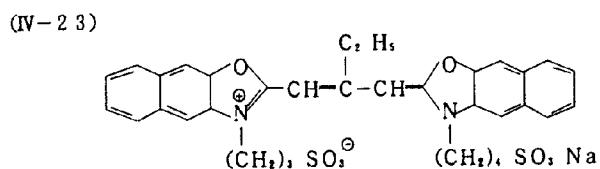


(IV-1 9)

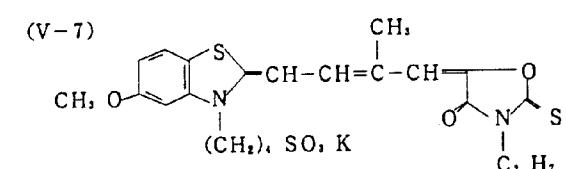
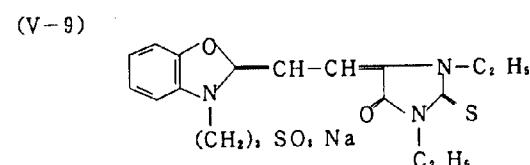
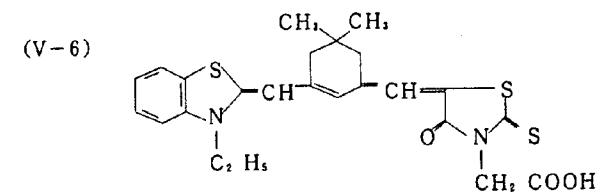
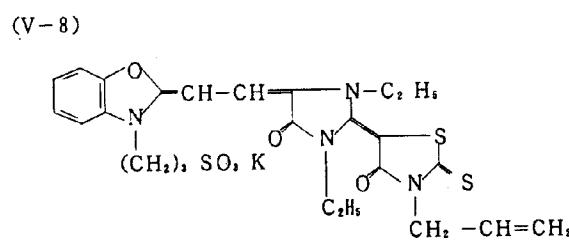
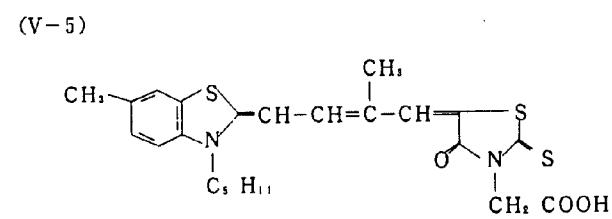


(IV-2 2)





一般式 (II) で示される化合物の具体例としては
は以下のものが挙げられる。



本発明によつて得られる極微粒子乳剤のハライド組成は、ヨウ化銀、ヨウ臭化銀、臭化銀、塩臭化銀、塩化銀、塩ヨウ化銀、塩ヨウ臭化銀のいづれでもよいが、塩臭化銀、塩化銀が好ましい。

本発明による極微粒子形成を行う具体的な装置に関しては、下記の特許に開示されている装置を使用できる。

極微粒子形成に関しては、特願昭63-318382、特願昭63-318381、特願昭63-325979、特願昭63-322171、混合器の構成に関しては、特願昭63-322169、極微粒子乳剤の機能性膜による、脱塩及び濃厚化に関しては、特願昭63-325980が挙げられる。

本発明に係わる物理抑制度40以上の高分子化合物（保護コロイドポリマー）及び粒子成長抑制剤の具体的な添加法を以下に述べる。

<方法a>

本発明の保護コロイドポリマーは、①保護コロイドポリマー水溶液を単独で混合器に注入する、

溶液及び又は、粒子成長抑制剤水溶液を注入し混合する。本システムの概要を第2図に示す。第二の混合器には第1図に示されるような混合器が用いられる。乳剤が粒子形成混合器から排出され、第二の混合器に導入されるまでに要する時間は10分以下、好ましくは5分以下、より好ましくは1分以下、さらに好ましくは30秒以下である。また乳剤の第二の混合器における滞留時間は5分以下、好ましくは1分以下より好ましくは30秒以下である。

また、第二の混合器を用いるかわりに第3図に示すように回収容器において混合器から排出された極微粒子乳剤と本発明の保護コロイドポリマー及び／又は粒子成長抑制剤をかくはん機能をもつ回収容器において、混合することもできる。極微粒子形成混合器から排出された乳剤が回収容器に導入されるまでに要する時間は10分以下、好ましくは5分以下、より好ましくは1分以下、さらに好ましくは30秒以下である。

本発明における（方法a及び方法b）、保護コ

②保護コロイドポリマーをハロゲン塩水溶液に含有せしめる、③保護コロイドポリマーを銀塩水溶液に含有せしめる、の三つの方法で使用することができこの三つの方法は単独で用いてもよいし、それぞれ組み合せてよく、また同時に三つを用いてもよい。また本発明の保護コロイドポリマーはゼラチンを併用することもできる。

本発明の粒子成長抑制剤は、それ自身、保護コロイド作用を持たない為、保護コロイドポリマーあるいは、ゼラチン（低分子量ゼラチンも含む）と併用される。具体的には、①粒子成長抑制剤を保護コロイドポリマーあるいはゼラチン水溶液に含有せしめる。②粒子成長抑制剤をハロゲン塩水溶液に含有せしめるこの二つの方法は単独で用いてもよいし、また同時に用いてもよい。

<方法b>

方法bにおいては、混合器でいつたん極微粒子を形成し、ただちにそれを混合器から排出せしめ、ただちに該乳剤を第二の混合器に導入し同時に第二の混合器に、本発明の保護コロイドポリマー水

ロイドポリマー及び粒子成長抑制剤の使用量は下記の通りである。

① 保護コロイドポリマー：5g/Agmo^l以上、好ましくは10g/Agmo^l以上、より好ましくは20g/Agmo^l以上

② 粒子成長抑制剤：10⁻⁴mol/l/Agmo^l以上、好ましくは10⁻³mol/l/Agmo^l以上、より好ましくは10⁻²mol/l/Agmo^l以上

本発明の感光性乳剤は、分光増感することができる。

本発明に用いられる分光増感色素としては通常メチニン色素が用いられるが、これにはシアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ビロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナ

ゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサドール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバアルビツール酸核などの5～6員異節環核を適用することができる。

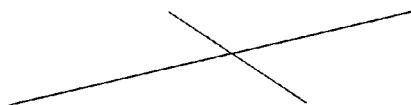
増感色素は化学熟成後、または化学熟成前に添加される。本発明のハロゲン化銀粒子に対しては最も好ましくは増感色素は化学熟成中又は化学熟

成以前（例えば粒子形成時、物理熟成時）に添加される。

感光性ハロゲン化銀乳剤は、通常は化学増感することができる。

すなわち、活性ゼラチンや銀と反応し得る硫黄を含む化合物（例えば、チオ硫酸塩、チオ尿素類、メルカプト化合物類、ローダニン類）を用いる硫黄増感法；還元性物質（例えば、第一すず塩、アミニン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物）を用いる還元増感法；貴金属化合物（例えば、金錯塩のほか、Pt、Ir、Pdなどの周期律表VII族の金属の錯塩）を用いる貴金属増感法などを単独または組合せて用いることができる。

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、



種々の化合物を含有させることができる。すなわち、アゾール類たとえばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイソングゾール類、トリアゾール類、ベンゾトリ亞ゾール類、ベンズイミダゾール類（特にニトロ-またはハロゲン置換体）；ヘテロ環メルカプト化合物類たとえばメルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）、メルカプトビリミジン類；カルボキシル基やスルホン基などの水溶性基を有する上記のヘテロ環メルカプト化合物類；チオケト化合物たとえばオキサゾリンチオン；アザインデン類たとえばテトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）；ベンゼンチオスルホン酸類；ベンゼンスルフィン酸；などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

これらカブリ防止剤または安定剤の添加時期は

通常、化学増感を施した後に行なわれるが、より好ましくは化学熟成の途中又は化学熟成の開始以前の時期の中から選ぶことができる。

本発明の乳剤は乳剤層が1層または2層以上を問わず任意の層構成の写真感光材料に用いることができる。

本発明の乳剤を用いたハロゲン化銀多層カラー写真感光材料は青色、緑色および赤色光を別々に記録するためのバインダー及びハロゲン化銀粒子を含有する乳剤層を重ね合わせた多層構造を有し、各乳剤層は少なくとも高感度層及び低感度層の二層から成る。

本発明のハロゲン化銀乳剤は前記の如くカラー感光材料に適用することができるが、乳剤層が1層および多層を問わずそれ以外の感光材料、たとえばX-レイ用感光材料、黑白撮影用感光材料、製版用感光材料、印画紙等にも同様に適用することが出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤の種々の添加剤、たとえばバインダー、化学増感剤、分光増感剤、安

定剤、ゼラチン硬化剤、界面活性剤、帶電防止剤、ポリマーラテックス、マット剤、カラーカプラー、紫外線吸収剤、退色防止剤、染料及びこれらの乳剤を用いた感光材料の支持体、塗布方法、露光方法、現像処理方法等については特に制限はなく、たとえばリサーチ・ディスクロージャー176巻、アイテム17643 (RD-17643)、同187巻、アイテム18716 (RD-18716) 及び同225巻、アイテム22534 (RD-22534) の記載を参考にすることができる。これらリサーチ・ディスクロージャーの記載を以下の一覧表に示した。

添加剤種類	RD17643	RD18716	RD22534
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄	24頁
2 感度上昇剤		同 上	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648頁右欄~ 649頁右欄	24~28頁
4 増白剤	24頁		
5 かぶり防止剤	24~25頁	649頁右欄~ 24頁、31頁	

塗布銀量が低減できる点で好ましい。さらに発色色素が適度の拡散性を有するようなカプラー、無呈色カプラーまたはカップリング反応に伴って現像抑制剤を放出するDIRカプラーもしくは現像促進剤を放出するカプラーもまた使用できる。

本発明に使用できるイエローカプラーとしては、オイルプロテクト型のアシルアセトアミド系カプラーが代表例として挙げられる。

酸素原子離脱型のイエローカプラーあるいは窒素原子離脱型のイエローカプラーがその代表例として挙げられる。α-ビバロイルアセトアニリド系カプラーは発色色素の堅牢性、特に光堅牢性が優れており、一方α-ベンゾイルアセトアニリド系カプラーは高い発色濃度が得られる。

本発明に使用できるマゼンタカプラーとしては、オイルプロテクト型の、インダゾロン系もしくはシアノアセチル系、好ましくは5-ビラゾロン系およびビラゾロトリアゾール類などビラゾロアゾール系のカプラーが挙げられる。5-ビラゾロン系カプラーは3-位がアリールアミノ基もしくは

および安定剤

6 光吸収剤、フ	25~26頁	649頁右欄~ 650頁左欄
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左~ 右欄
8 色素画像安定剤	25頁	32頁
9 硬膜剤	26頁	651頁左欄 28頁
10 バインダー	26頁	同 上
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12 塗布助剤、表面	26~27頁	同 上
活性剤		
13 スタチック防止剤	27頁	同 上
14 カラーカプラー	25頁	649頁 31頁

本発明に用いられるカラーカプラーは、パラスト基を有するかまたはポリマー化されることにより耐拡散性であることが好ましい。カップリング活性位が水素原子の四当量カプラーよりもカップリング離脱基で置換された二当量カプラーの方が、

アミルアミノ基で置換されたカプラーが、発色色素の色相や発色濃度の観点で好ましい。

発色色素のイエロー副吸収の少なさおよび光堅牢性の点で米国特許第4,500,630号に記載のイミダゾ(1,2-b)ピラゾール類は好ましく、米国特許第4,540,650号に記載のピラゾロ(1,5-b)(1,2,4)トリアゾールは特に好ましい。

本発明に使用できるシアンカプラーとしては、オイルプロテクト型のナフトール系およびフェノール系のカプラーがあり、米国特許第2,474,293号に記載のナフトール系カプラー、好ましくは米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,233号および同第4,296,200号に記載された酸素原子離脱型の二当量ナフトール系カプラーが代表例として挙げられる。

特願昭59-93605号、同59-264277号および同59-268135号に記載されたナフトールの5-位にスルホンアミド基、アミ

ド基などが置換したシアノカブラーもまた発色画像の堅牢性に優れており、本発明で好ましく使用できる。

発色色素が適度に拡散性を有するカブラーを併用して粒状性を改良することができる。このようなカブラーは、米国特許第4, 366, 237号および英国特許第2, 125, 570号にマゼンタカブラーの具体例が、また欧州特許第96, 570号および西独出願公開第3, 234, 533号には、イエロー、マゼンタもしくはシアノカブラーの具体例が記載されている。

本発明には、現像に伴って現像抑制剤を放出するカブラー、いわゆるDIRカブラーを含んでもよい。

DIRカブラーの中で本発明との組み合わせでより好ましいものは、特開昭57-151944号に代表される現像液失活型；米国特許第4, 248, 962号および特開昭57-154234号に代表されるタイミング型；特願昭59-39653号に代表される反応型であり、その中でも

特に好ましいものは、特開昭57-151944号、同58-217932号、特願昭59-75474号、同59-82214号、同59-82214号および同59-90438号等に記載される現像液失活型DIRカブラーおよび特願昭59-39653号等に記載される反応型DIRカブラーである。

本発明の感光材料には、現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤またはそれらの前駆体（以下、「現像促進剤など」という）を放出する化合物を使用することができる。このような化合物の典型例は、英國特許第2, 097, 140号および同第2, 131, 188号に記載されており、芳香族第一級アミン現像薬の酸化体とのカップリング反応によつて現像促進剤などを放出するカブラー、すなわちDARカブラーである。

カラーカブラーを分散するのに用いる高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシ

ルフタレートなど）、リン酸またはホスホン酸のエステル類（トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニネホスホネートなど）、安息香酸エステル類（2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエートなど）、アミド類（ジエチルドデカンアミド、N-テトラデシルビロリドンなど）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2, 4-ジ-tert-アミルフェノールなど）、脂肪族カルボン酸エ斯特ル類（ジオクチルアセレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリラクテート、トリオクチルシトレートなど）、アニリン誘導体（N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど）、炭化水

素類（パラフィン、ドデシルベンゼン、ジソブロビルナフタレンなど）などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

ゼラチン硬化剤としては例えば、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロル-6-ヒドロキシ-1, 3, 5-トリアジン及びそのナトリウム塩など）および活性ビニル化合物（1, 3-ビスビニルスルホニル-2-プロパンオール、1, 2-ビス（ビニルスルホニルアセトアミド）エタンあるいはビニルスルホニル基を側鎖に有するビニル系ポリマーなど）は、ゼラチンなど親水性コロイドを早く硬化させ安定な写真特性を与えるので好ましい。N-カルバモイルビリジニウム塩類（1-モルホリノカルボニル-3-ビリジニオ）メタンスルホナートなど）やハロアミジニウム塩類（1-(1-

ークロロー1-ビリジノメチレン) ピロリジニウム2-ナフタレンスルホナートなど) も硬化速度が早く優れている。

本発明のハロゲン化銀写真乳剤を用いたカラー写真感光材料は、現像、漂白定着もしくは定着処理の後に通常水洗処理又は安定化処理を施す。

水洗工程は2槽以上の槽を向流水洗にし、節水するのが一般的である。安定化処理としては水洗工程のかわりに特開昭57-8543号記載のような多段向流安定化処理が代表例として挙げられる。

本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-

4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩が挙げられる。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

また反転処理を実施する場合は通常黑白現像を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黑白現像主薬を単独あるいは組み合わせて用いることができる。

これらの発色現像液及び黑白現像液のpHは9~12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3L以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500mM以下にす

ることもできる。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時に行なわれてもよいし(漂白定着処理)、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらにアミノボリカルボン酸鉄(III)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノボリカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常5.5~8であるが、処理の迅速化のために、さらに低いpHで処理することもできる。

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤としては、メルカブト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西特許第1,290,812号、特開昭53-95,630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記

載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び/又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性(例えばカプラー等使用素材による)、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数(段数)、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係はJournal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248-253(1955年5月号)に記載の方法で、求めることができる。

以下に実施例を挙げて本発明を例証するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[実施例1]

(I) 感光性ハロゲン化銀乳剤の調製

臭化カリウムおよび沃化カリウムと硝酸銀をゼラチン水溶液に激しく攪拌しながら添加し平均粒

径 1.2μ の厚い板状の沃臭化銀乳剤 ($A g I = 3$ モル%) を調製した。その後通常の沈澱法により水洗し増感色素Aを添加した後塩化金酸およびチオ硫酸ナトリウムを用いた金・硫黄増感法により化学増感を行ない安定剤として4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを加えて感光性沃臭化銀乳剤Ⓐを得た。

(2) 非感光性ハロゲン化銀乳剤の調製

微粒子乳剤1. <比較>

H_2O 1500ccとゼラチン (P-1) 35gの水溶液を有する反応容器に硝酸銀100gを含む水溶液600ccと臭化カリウム75gを含む水溶液600ccを銀電位+40mV(対飽和カロメル電極)で等速度で50分かけて激しく攪拌しながらコントロールダブルジエットで添加した。その際反応容器は40°Cに保持された。

添加終了直後の粒子サイズは $0.1\mu m$ であつた。その後増感色素Aを0.18モル/ $A g$ モルを添加した。

微粒子乳剤2, 3 <比較>

微粒子乳剤1と同様に但し反応容器の温度を変更することにより、 $0.3\mu m$ (乳剤2)、と $1\mu m$ (乳剤3)の粒子を得た。

極微粒子4-A~ (本発明)

第1図に示されるような混合器に硝酸銀100gを含む水溶液600ccと、臭化カリウム72gを含む水溶液600ccと3重量%のゼラチン(平均分子量1万)水溶液2400ccを(但し表Iに記載の色素を含有せしめ)等速度でトリブルジエットで150分間で添加した。

混合器内の添加液の滞留時間は10秒であつた。混合器の攪拌翼の回転数は1000r.p.mであつた。混合器から排出された臭化銀微粒子は直接法透過型電子顕微鏡で2万倍で確認したところその平均粒子サイズは表Iに記載した数値であつた。混合器の温度は20°Cに保持され混合器で生成した微粒子は、連続的に回収容器に導入された。

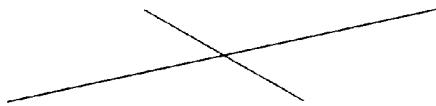


表 - I

乳 剂	色 素	粒子サイズ (μm)
4-A	IV-5	0.05
4-B	IV-9	0.15
4-C	IV-10	0.15
4-D	IV-23	0.01
4-E	IV-9	0.01

注) 本実施例で用いた色素は全て物理抑制度は40以上であつた。また添加量は0.18モル/ $A g$ モルである。

(3) 塗布試料の作成

トリアセチルセルロース支持体上に下記处方の各層を支持体側から順次設けて試料を作成した。

(乳剤層-1)

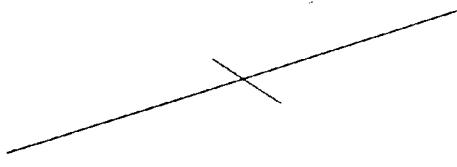
バインダー: ゼラチン 8.5g/m²
塗布銀量 : (乳剤名第2表に記載)
塗布助剤 : ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩 0.1mg/m²
ポリp-ステレンスルホン酸カリウム塩 1mg/m²

(乳剤層-2)

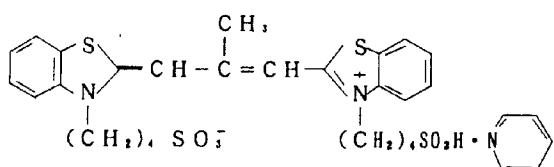
乳剤A
バインダー: ゼラチン 8.5g/m²
塗布銀量 : 3.9g/m²
塗布助剤 : ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩 0.1mg/m²
ポリp-ステレンスルホン酸カリウム塩 1mg/m²

(表面保護層)

バインダー: ゼラチン 0.7g/m²
塗布助剤 : N-オレオイル-N-メチルタウリン酸ナトリウム塩 0.2mg/m²
マット剤 : ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ3μ) 0.13mg/m²



増感色素-A



(4) センシトメトリー

これらの試料を25°C、65%RHの温湿度で塗布後7日間保存した。各々の試料を光学くさびを通して400ルツクスのタンクステン光で1/10秒間露光した後、それぞれ下記の現像液で20°Cで7日間現像した。定着、水洗、乾燥したそれぞれの試料に対し同じ方法を用いてカブリ濃度より高い一定濃度(0.1の光学濃度)での写真感度を測定した。これらの結果を第2表に示した。

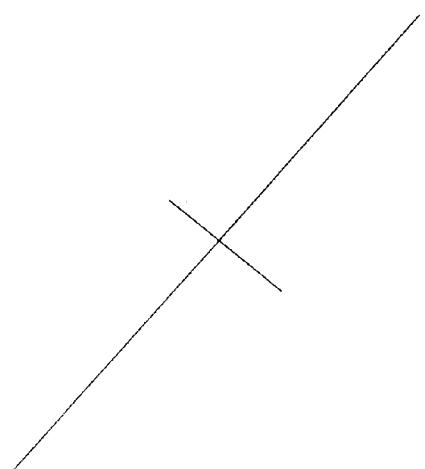
現像液

メトール	2 g
亜硫酸ナトリウム	100 g
ハイドロキノン	5 g

(1977、マックミラン(Macmillan)社) 5
92~618頁に記載されている。

(6) 定着終了時間の測定

定着時間をえた試料の乾燥後の透過性を分光光度計で測定し、透過性が実質的に100%となつた時間を定着終了時間とした。



ボラツクス・10H ₂ O	2 g
水を加えて	1 l
定着液	
チオ硫酸アンモニウム	200.0 g
亜硫酸ナトリウム(無水)	20.0 g
硝酸	8.0 g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	0.1 g
硫酸アルミニウム	15.0 g
硫酸(18N)	2.0 g
氷酢酸	22.0 g
水を加えて	1.0 l

(pHは4.2に調整する。)

(5) MTFの測定

MTFは400×2μ²のアバーチュアード測定した。評価はMTF値が0.5となる空間周波数で定量化した。MTFについてはティ・エツチ・ジェイムス(T. H. James)編集ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス(The Theory of the Photographic Process)

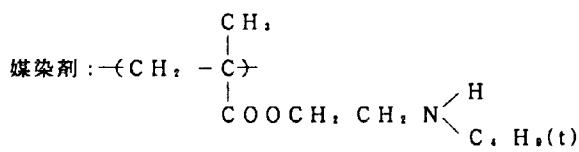
表 II

試 料	非感光性 ハロゲン化銀乳剤 (g/m ²)	感 度 MTF ^{0.5} 本/mm	定着終了 時間
1 (比較例)	—	100 20	72秒
2 (")	微粒子乳剤-1 (2)	99 33	96
3 (")	微粒子乳剤-2 (2)	99 31	106
4 (")	微粒子乳剤-3 (2)	99 29	122
5 (本発明)	微粒子乳剤4-A (2)	99 40	78
6 (")	" 4-B (2)	99 38	78
7 (")	" 4-C (2)	98 39	79
8 (")	" 4-D (0.21)	100 39	79
9 (")	" 4-E (2)	98 37	79
10 (比較例)	—	62 26	41

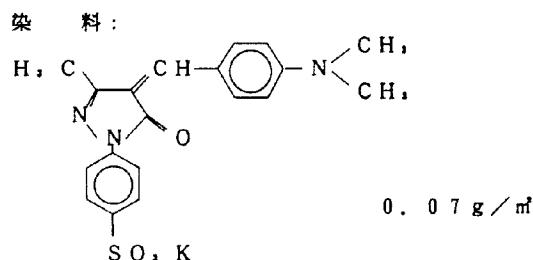
ところで比較試料1は乳剤層-2を直接トリアセチルセルロース支持体上に塗布し、その上に表面保護層を塗布したものである。

また比較試料-10は、試料2と同様に但し乳剤層-1の代わりに以下に示すアンチハレーション層を塗布したものである。

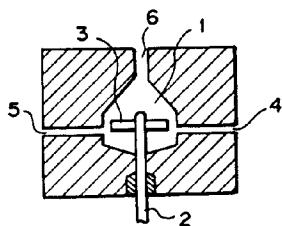
(アンチハレーション層)



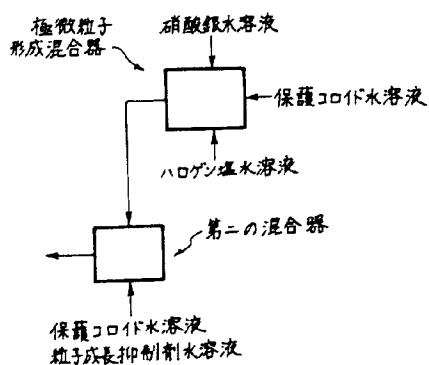
ゼラチン :



第 1 図



第 2 図



表Ⅱからわかるように本発明の試料は定着に問題を起こすことなくMTFを良くすることができることがわかる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明における混合器の詳細図である。

1 : 反応室

2 : 回転シャフト

3 : 搅拌翼

4 : 銀塩水溶液添加系

5 : ハロゲン塩水溶液添加系

6 : 排出口

第2図、第3図は本発明の方法を模式的に表したものである。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

第 3 図

